

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : A61K 7/00, 9/107		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/18357 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 6. April 2000 (06.04.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/06865 (22) Internationales Anmeldedatum: 16. September 1999 (16.09.99) (30) Prioritätsdaten: 198 43 876.1 25. September 1998 (25.09.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ANSMANN, Achim [DE/DE]; Kirchberg 25, D-40699 Erkrath (DE). BRÜNING, Stefan [DE/DE]; Benrather Schlossallee 14, D-40597 Düsseldorf (DE). KAWA, Rolf [DE/DE]; Fontanestrasse 28, D-40789 Monheim (DE). STRAUSS, Gabriele [DE/DE]; Wiedfeld 2, D-40589 Düsseldorf (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, HU, ID, IN, IS, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SI, SK, TR, UA, US, ZA, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(54) Title: SELF-EMULSIFYING WATER-IN-OIL EMULSION BASES (54) Bezeichnung: SELBSTEMULGIERENDE W/O-EMULSIONSGRUNDLAGEN (57) Abstract <p>The invention relates to self-emulsifying water-in-oil emulsion bases which contain (a) emulsifiers having an HLB index ranging from 2.5 to 10; (b) oily substances having a polarity smaller than or equaling 5 Debey and (c) lipophilic waxes.</p> (57) Zusammenfassung <p>Vorgeschlagen werden selbstemulgierende W/O-Emulsionsgrundlagen, enthaltend: (a) Emulgatoren mit einem HLB-Wert im Bereich von 2,5 bis 10; (b) Ölkörper mit einer Polarität von kleiner oder gleich 5 Debey und (c) lipophile Wachse.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Selbstemulgierende W/O-Emulsionsgrundlagen

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung befindet sich auf dem Gebiet der Kosmetik und betrifft selbstemulgierende W/O-Emulsionsgrundlagen mit einem Gehalt an ausgewählten Emulgatoren, Ölkörpern und lipophilen Wachsen.

Stand der Technik

Die bekannten selbstemulgierenden Grundlagen zur Herstellung von W/O-Emulsionen enthalten neben emulgierenden Komponenten in der Regel zur Viskositätsstabilisierung Metallseifen sowie lipophile Wachse, wie z.B. Bienenwachs oder Mikrowachse, die zur Verbesserung der Phasenstabilität und des Ölbindevermögens dienen. Daneben kennt der Fachmann auch Grundlagen, die einen Gehalt an Ölkörpern aufweisen. Nachteilig ist jedoch, daß die Emulsionsgrundlagen des Stands der Technik aufgrund der bislang zwingend vorhandenen lipophilen Wachse ausschließlich in fester Form, d.h. mit einem Schmelz- bzw. Tropfpunkt von 50 bis 60°C zur Verfügung stehen. Aus der deutschen Patentanmeldung **DE-A1 4338999** (Henkel) sind zwar sogenannte kaltemulgierbaren Mittel bekannt, die Emulgatoren, Metallseifen und Ölkörper, jedoch keine lipophilen Wachse enthalten, die mit diesen Mitteln hergestellten Endprodukte weisen jedoch insbesondere in der Wärme eine nicht ausreichende Phasenstabilität und ein unbefriedigendes Ölbindevermögen auf.

Dementsprechend hat die komplexe Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin bestanden, Grundlagen für W/O-Emulsionen zur Verfügung zu stellen, die gleichzeitig Emulgatoren, Ölkörper und die formulierungstechnisch wichtigen lipophilen Wachse enthalten und dabei aber gleichzeitig bei Raumtemperatur flüssig, niedrigviskos und pumpbar, d.h. kalt verarbeitbar sind und zudem die Herstellung von Emulsionen mit einer ausgezeichneten Wärmestabilität erlauben.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung sind selbstemulgierende W/O-Emulsionsgrundlagen, enthaltend

- (a) Emulgatoren mit einem HLB-Wert im Bereich von 2,5 bis 10, vorzugsweise von 3,5 bis 7,

- (b) Ölkörper mit einer Polarität von kleiner oder gleich 5 , vorzugsweise kleiner oder gleich 4 Debye und
- (c) lipophile Wachse.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Mischungen von Emulgatoren und Ölkörpern, dann besonders geeignet sind, lipophile Wachse zu lösen, wenn die Emulgatoren eine bestimmte Hydrophilie und die Ölkörper eine definierte Polarität besitzen. Derartige Emulsionsgrundlagen sind bei Raumtemperatur flüssig, auch bei Temperaturlagerung phasenstabil und eignen sich hervorragend zur Kaltherstellung von W/O-Emulsionen. Ein weiterer Vorteil besteht ferner darin, daß die Mitverwendung von Metallseifen nur noch fakultativ, also nicht mehr zwingend ist. Die unter Verwendung der Mittel hergestellten Endprodukte zeichnen sich durch eine sehr gute Wärmestabilität aus.

Emulgatoren

Als Emulgatoren kommen beispielsweise nichtionogene Tenside aus mindestens einer der folgenden Gruppen in Frage:

- (1) Glycerinmono- und -diester und Sorbitanmono- und -diester von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukte, wie z.B. Glyceryl Stearate, Glyceryl Isostearate, Glyceryl Oleate, Sorbitan Sesquioleate oder Sorbitan Oleate;
- (2) Polyol- und insbesondere Polyglycerinester, wie z.B. Diisostearoyl Polyglyceryl-3-Diisostearate, Polyglyceryl-3-Diisostearate, Triglyceryl Diisostearate, Polyglyceryl-2-sequiisostearate oder Polyglycerindimerat. Ebenfalls geeignet sind Gemische von Verbindungen aus mehreren dieser Substanzklassen;
- (3) Partialester auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_{6/22}-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkohole (z.B. Sorbit), Alkylglucoside (z.B. Methylglucosid, Butylglucosid, Laurylglucosid) sowie Polyglucoside (z.B. Cellulose), wie z.B. Polyglyceryl-2 Dihydroxyricinoleate oder Polyglyceryl- 2 Di- und Polyhydroxystearate;
- (4) Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymere bzw. entsprechende Derivate, wie z.B. Cetyl Dimethicone Copolyol;
- (5) Mischester aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol gemäß **DE-PS 1165574** und/oder Mischester von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen, vorzugsweise Glycerin oder Polyglycerin, wie z.B. Polyglyceryl Dioleate,

Polyglyceryl Distearate, Methyl Glucose Dioleate oder Dicocoyl Pentaerythrityl Distearyl Citrate.

Ölkörper

Als Ölkörper kommen beispielsweise Guerbetalkohole auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Ester von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Ester von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, insbesondere 2-Ethylhexanol, Ester von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₂-Fettalkoholen, insbesondere Dioctyl Malate, Ester von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen (wie z.B. Propylenglycol, Dimerdiol oder Trimertriol) und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceride auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, flüssige Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C₆-C₁₈-Fettsäuren, Ester von C₆-C₂₂-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, insbesondere Benzoesäure, Ester von C₂-C₁₂-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzliche Öle, verzweigte primäre Alkohole, substituierte Cyclohexane, lineare und verzweigte C₆-C₂₂-Fettalkoholcarbonate, Guerbetcarbonate, Ester der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C₆-C₂₂-Alkoholen (z.B. Finsolv® TN), lineare oder verzweigte, symmetrische oder unsymmetrische Dialkylether mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukte von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconöle und/oder aliphatische bzw. naphthenische Kohlenwasserstoffe in Betracht. Bei der Auswahl der Öle aus der genannten Gruppe, die eine beispielhafte und keineswegs vollständige Aufzählung darstellt, ist darauf zu achten, daß in Abhängigkeit der Struktur, beispielsweise der Kettenlänge oder des Veresterungsgrades die Polaritätsbedingung eingehalten wird. Diese Auswahl kann vom Fachmann getroffen werden, ohne hierzu erfinderisch tätig werden zu müssen, zumal der Beispielteil eine Reihe von besonders vorteilhaften Ausgestaltungen der Erfindung illustriert. Besonders bevorzugt ist indes der Einsatz von Dicaprylyl Ether und Coco Glycerides sowie deren Abmischungen.

Lipophile Wachse

Unter lipophilen Wachsen sind im Sinne der Erfindung vorzugsweise solche Stoffe zu verstehen, die

- bei 20°C knetbar, fest bis brüchig hart, grob bis feinkristallin, durchscheinend bis opak, aber nicht glasartig sind,
- oberhalb von 40°C ohne Zersetzung schmelzen sowie
- schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos sind und dabei keine Fäden ziehen.

Typische Beispiele für geeignete Wachskörper sind natürliche pflanzliche oder tierische Wachse, wie z.B. Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, Montanwachs, Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin, Bürzelfett, Mineralwachse, wie z.B. Ceresin oder Ozokerit, petrochemische Wachse, wie etwa Petrolatum, Paraffin- und Mikrowachse. Weiterhin in Frage kommen auch synthetische Hartwachse, wie z.B. Montanesterwachse, Sasolwachse, hydrierte Jojobawachse, Polyalkylenwachse und Polyethylenglycolwachse. Vorzugsweise werden Bienenwachs, Lanolin oder Montanwachs eingesetzt.

Metallseifen

Metallseifen, die als fakultative Komponente (d) enthalten sein können, folgen vorzugsweise der Formel (I),



(I)

in der R^1CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für Lithium, Calcium, Magnesium, Aluminium oder Zink und n für eine Zahl entsprechend der Wertigkeit von X steht. Typische Beispiele sind die entsprechenden Lithium-, Calcium-, Magnesium-, Aluminium- und/oder Zinksalze der folgenden Carbonsäuren: Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Linolsäure, Linolensäure, Ricinolsäure, 12-Hydroxystearinsäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren techni-

sche Mischungen, die z.B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen, bei der Reduktion von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese oder als Monomerfraktion bei der Dimerisierung von ungesättigten Fettsäuren anfallen. Vorzugsweise werden Magnesiumstearat, Aluminiumstearat oder Zinkstearat eingesetzt.

Selbstemulgierende Emulsionsgrundlagen

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kommen Emulsionsgrundlagen zum Einsatz, die folgende Zusammensetzung aufweisen:

- (a) 5 bis 60, vorzugsweise 20 bis 45 Gew.-% Emulgatoren mit einem HLB-Wert im Bereich von 2,5 bis 10,
- (b) 10 bis 80, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-% Ölkörper mit einer Polarität von kleiner oder gleich 5 Debey,
- (c) 1 bis 40, vorzugsweise 4 bis 20 Gew.-% lipophile Wachse und
- (d) 0 bis 20, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-% Metallseifen,

mit der Maßgabe, daß sich die Gewichtsangaben gegebenenfalls mit Wasser zu 100 Gew.-% ergänzen.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Mittel sind flüssig und eignen sich vorzüglich zur Kaltherstellung von W/O-Emulsionen. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft die daher Verwendung von Mischungen, enthaltend

- (a) Emulgatoren mit einem HLB-Wert im Bereich von 2,5 bis 10, vorzugsweise 3,5 bis 7
- (b) Ölkörper mit einer Polarität von kleiner oder gleich 5 Debey, vorzugsweise kleiner oder gleich 4 und
- (c) lipophile Wachse

als selbstemulgierende Grundlagen zur Herstellung von kosmetischen Zubereitungen in Form von W/O-Emulsionen, vorzugsweise in Mengen von 1 bis 25, vorzugsweise 5 bis 20 und insbesondere 10 bis 15 Gew.-% - bezogen auf die Endzubereitungen.

Kosmetische Zubereitungen

Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Emulsionsgrundlagen erhältlichen Zubereitungen, wie beispielsweise Haarshampoos, Haarlotionen, Schaumbäder, Sonnenschutzmittel, Gesichts- und Körperlotionen, Babypflegeprodukte, dekorative Kosmetik, Salben und dergleichen, können als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe milde Tenside, Überfettungsmittel, Perlglanzwachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Polymere, Siliconverbindungen, biogene Wirkstoffe, Deowirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Konservierungsmittel, Hydrotrope, Solubilisatoren, UV-Lichtschutzfaktoren, Antioxidantien, anorganische Farbpigmente, Insektenrepellentien, Selbstbräuner, Parfümöle, Farbstoffe und dergleichen enthalten.

Typische Beispiele für geeignete milde, d.h. besonders hautverträgliche **Tenside**, die vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatome im hydrophoben Rest aufweisen, sind Fettalkoholpolyglycolthersulfate, Monoglyceridsulfate, Mono- und/oder Dialkylsulfosuccinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäuretauride, Fettsäureglutamate, Ethercarbonsäuren, Alkyloligoglucoside, Fettsäureglucamide, Alkylamidobetaine und/oder Proteinfettsäurekondensate, letztere vorzugsweise auf Basis von Weizenproteinen.

Als **Überfettungsmittel** können Substanzen wie beispielsweise Lanolin und Lecithin sowie polyethoxylierte oder acylierte Lanolin- und Lecithinderivate, Polyolfettsäureester, Monoglyceride und Fettsäurealkanolamide verwendet werden, wobei die letzteren gleichzeitig als Schaumstabilisatoren dienen.

Als **Perlglanzwachse** kommen beispielsweise in Frage : Alkylenglycolester, speziell Ethylenglycol-distearat; Fettsäurealkanolamide, speziell Kokosfettsäurediethanolamid; Partialglyceride, speziell Stearinsäuremonoglycerid; Ester von mehrwertigen, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Carbonsäuren mit Fettalkoholen mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, speziell langkettige Ester der Weinsäure; Fettstoffe, wie beispielsweise Fettalkohole, Fettketone, Fettaldehyde, Fettether und Fettcarbonate, die in Summe mindestens 24 Kohlenstoffatome aufweisen, speziell Lauron und Distearylether; Fettsäuren wie Stearinsäure, Hydroxystearinsäure oder Behensäure, Ringöffnungsprodukte von Olefinepoxiden mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Fettalkoholen mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und/oder Polyolen mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen und 2 bis 10 Hydroxylgruppen sowie deren Mischungen.

Als **Konsistenzgeber** kommen in erster Linie Fettalkohole oder Hydroxyfettalkohole mit 12 bis 22 und vorzugsweise 14 bis 18 Kohlenstoffatomen und daneben Partialglyceride, Fettsäuren oder Hydroxyfettsäuren in Betracht. Bevorzugt ist eine Kombination dieser Stoffe mit Alkyloligoglucosi-

den und/oder Fettsäure-N-methylglucamiden gleicher Kettenlänge und/oder Polyglycerinpoly-12-hydroxystearaten. Geeignete **Verdickungsmittel** sind beispielsweise Polysaccharide, insbesondere Xanthan-Gum, Guar-Guar, Agar-Agar, Alginate und Tylosen, Carboxymethylcellulose und Hydroxyethylcellulose, ferner höhermolekulare Polyethylenglycolmono- und -diester von Fettsäuren, Polyacrylate, (z.B. Carbopole® von Goodrich oder Synthalene® von Sigma), Polyacrylamide, Polyvinylalkohol und Polyvinylpyrrolidon, Tenside wie beispielsweise ethoxylierte Fettsäureglyceride, Ester von Fettsäuren mit Polyolen wie beispielsweise Pentaerythrit oder Trimethylolpropan, Fettalkoholethoxylate mit eingengter Homologenverteilung oder Alkyloligoglucoside sowie Elektrolyte wie Kochsalz und Ammoniumchlorid.

Geeignete **kationische Polymere** sind beispielsweise kationische Cellulosederivate, wie z.B. eine quaternierte Hydroxyethylcellulose, die unter der Bezeichnung Polymer JR 400® von Amerchol erhältlich ist, kationische Stärke, Copolymere von Diallylammoniumsalzen und Acrylamiden, quaternierte Vinylpyrrolidon/Vinyl-imidazol-Polymere, wie z.B. Luviquat® (BASF), Kondensationsprodukte von Polyglycolen und Aminen, quaternierte Kollagenpolypeptide, wie beispielsweise Lauryldimonium hydroxypropyl hydrolyzed collagen (Lamequat®/Grünau), quaternierte Weizenpolypeptide, Polyethylenimin, kationische Siliconpolymere, wie z.B. Amidomethicone, Copolymere der Adipinsäure und Dimethylaminohydroxypropyldiethylentriamin (Cartaretine®/Sandoz), Copolymere der Acrylsäure mit Dimethyldiallylammoniumchlorid (Merquat® 550/Chemvicon), Polyaminopolyamide, wie z.B. beschrieben in der **FR-A 2252840** sowie deren vernetzte wasserlöslichen Polymere, kationische Chitinderivate wie beispielsweise quaterniertes Chitosan, gegebenenfalls mikrokristallin verteilt, Kondensationsprodukte aus Dihalogenalkylen, wie z.B. Dibrombutan mit Bisdialkylaminen, wie z.B. Bis-Dimethylamino-1,3-propan, kationischer Guar-Gum, wie z.B. Jaguar® CBS, Jaguar® C-17, Jaguar® C-16 der Firma Celanese, quaternierte Ammoniumsalz-Polymere, wie z.B. Mirapol® A-15, Mirapol® AD-1, Mirapol® AZ-1 der Firma Miranol.

Als **anionische, zwitterionische, amphotere und nichtionische Polymere** kommen beispielsweise Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, Vinylacetat/Butylmaleat/ Isobornylacrylat-Copolymere, Methylvinylether/Maleinsäureanhydrid-Copolymere und deren Ester, unvernetzte und mit Polyolen vernetzte Polyacrylsäuren, Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/ Acrylat-Copolymere, Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, Vinylpyrrolidon/Dimethylaminoethylmethacrylat/Vinylcaprolactam-Terpolymere sowie gegebenenfalls derivatisierte Celluloseether und Silicone in Frage.

Geeignete **Siliconverbindungen** sind beispielsweise Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, cyclische Silicone sowie amino-, fettsäure-, alkohol-, polyether-, epoxy-, fluor-, glykosid- und/oder alkylmodifizierte Siliconverbindungen, die bei Raumtemperatur sowohl flüssig als auch harzförmig vorliegen können. Eine detaillierte Übersicht über geeignete flüchtige Silicone findet sich zudem von Todd et al. in *Cosm.Toil.* 91, 27 (1976).

Unter **biogenen Wirkstoffen** sind beispielsweise Tocopherol, Tocopherolacetat, Tocopherolpalmitat, Ascorbinsäure, Desoxyribonucleinsäure, Retinol, Bisabolol, Allantoin, Phytantriol, Panthenol, AHA-Säuren, Aminosäuren, Ceramide, Pseudoceramide, essentielle Öle, Pflanzenextrakte und Vitaminkomplexe zu verstehen.

Als **Deowirkstoffe** kommen z.B. Antiperspirantien wie etwa Aluminiumchlorhydrat in Frage. Hierbei handelt es sich um farblose, hygroskopische Kristalle, die an der Luft leicht zerfließen und beim Eindampfen wäßriger Aluminiumchloridlösungen anfallen. Aluminiumchlorhydrat wird zur Herstellung von schweißhemmenden und desodorierenden Zubereitungen eingesetzt und wirkt wahrscheinlich über den partiellen Verschuß der Schweißdrüsen durch Eiweiß- und/oder Polysaccharidfällung [vgl. *J.Soc.Cosm.Chem.* 24, 281 (1973)]. Unter der Marke Locron® der Hoechst AG, Frankfurt/FRG, befindet sich beispielsweise ein Aluminiumchlorhydrat im Handel, das der Formel $[Al_2(OH)_5Cl] \cdot 2,5 H_2O$ entspricht und dessen Einsatz besonders bevorzugt ist [vgl. *J.Pharm.Pharmacol.* 26, 531 (1975)]. Neben den Chlorhydraten können auch Aluminiumhydroxylactate sowie saure Aluminium/Zirkoniumsalze eingesetzt werden. Als weitere Deowirkstoffe können Esteraseinhibitoren zugesetzt werden. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Trialkylcitrate wie Trimethylcitrat, Tripropylcitrat, Triisopropylcitrat, Tributylcitrat und insbesondere Triethylcitrat (Hydagen® CAT, Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG). Die Stoffe inhibieren die Enzymaktivität und reduzieren dadurch die Geruchsbildung. Wahrscheinlich wird dabei durch die Spaltung des Citronensäureesters die freie Säure freigesetzt, die den pH-Wert auf der Haut soweit absenkt, daß dadurch die Enzyme inhibiert werden. Weitere Stoffe, die als Esteraseinhibitoren in Betracht kommen, sind Dicarbonsäuren und deren Ester, wie beispielsweise Glutarsäure, Glutarsäuremonoethylester, Glutarsäurediethylester, Adipinsäure, Adipinsäuremonoethylester, Adipinsäurediethylester, Malonsäure und Malonsäurediethylester, Hydroxycarbonsäuren und deren Ester wie beispielsweise Citronensäure, Äpfelsäure, Weinsäure oder Weinsäurediethylester. Antibakterielle Wirkstoffe, die die Keimflora beeinflussen und schweißzersetzende Bakterien abtöten bzw. in ihrem Wachstum hemmen, können ebenfalls in den Stifzubereitungen enthalten sein. Beispiele hierfür sind Chitosan, Phenoxyethanol und Chlorhexidylgluconat. Besonders wirkungsvoll hat sich auch 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphen-oxy)-phenol erwiesen, das unter der Marke Irgasan® von der Ciba-Geigy, Basel/CH vertrieben wird.

Als **Antischuppenmittel** können Climbazol, Octopirox und Zinkpyrethion eingesetzt werden. Gebräuchliche **Filmbildner** sind beispielsweise Chitosan, mikrokristallines Chitosan, quaterniertes Chitosan, Polyvinylpyrrolidon, Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymerisate, Polymere der Acrylsäurereihe, quaternäre Cellulose-Derivate, Kollagen, Hyaluronsäure bzw. deren Salze und ähnliche Verbindungen. Als **Quellmittel** für wäßrige Phasen können Montmorillonite, Clay Mineralstoffe, Pemulen sowie alkylmodifizierte Carbopoltypen (Goodrich) dienen. Weitere geeignete Polymere bzw. Quellmittel können der Übersicht von R.Lochhead in **Cosm.Toil.** 108, 95 (1993) entnommen werden.

Unter **UV-Lichtschutzfaktoren** sind beispielsweise bei Raumtemperatur flüssig oder kristallin vorliegende organische Substanzen (Lichtschutzfilter) zu verstehen, die in der Lage sind, ultraviolette Strahlen zu absorbieren und die aufgenommene Energie in Form längerwelliger Strahlung, z.B. Wärme wieder abzugeben. UVB-Filter können öllöslich oder wasserlöslich sein. Als öllösliche Substanzen sind z.B. zu nennen:

- 3-Benzylidencampher bzw. 3-Benzylidennorcampher und dessen Derivate, z.B. 3-(4-Methylbenzyliden)campher wie in der **EP-B1 0693471** beschrieben;
- 4-Aminobenzoessäurederivate, vorzugsweise 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-ethylhexylester, 4-(Dimethylamino)benzoessäure-2-octylester und 4-(Dimethylamino)benzoessäureamylester;
- Ester der Zimtsäure, vorzugsweise 4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester, 4-Methoxyzimtsäurepropylester, 4-Methoxyzimtsäureisoamylester 2-Cyano-3,3-phenylzimtsäure-2-ethylhexylester (Octocrylene);
- Ester der Salicylsäure, vorzugsweise Salicylsäure-2-ethylhexylester, Salicylsäure-4-isopropylbenzylester, Salicylsäurehomomenthylester;
- Derivate des Benzophenons, vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon, 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon, 2,2'-Dihydroxy-4-methoxybenzophenon;
- Ester der Benzalmalonsäure, vorzugsweise 4-Methoxybenzmalonsäuredi-2-ethylhexylester;
- Triazinderivate, wie z.B. 2,4,6-Trianiilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-hexyloxy)-1,3,5-triazin und Octyl Triazon, wie in der **EP-A1 0818450** beschrieben;
- Propan-1,3-dione, wie z.B. 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion;
- Ketotricyclo(5.2.1.0)decan-Derivate, wie in der **EP-B1 0694521** beschrieben.

Als wasserlösliche Substanzen kommen in Frage:

- 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure und deren Alkali-, Erdalkali-, Ammonium-, Alkylammonium-, Alkanolammonium- und Glucammoniumsalze;

- Sulfonsäurederivate von Benzophenonen; vorzugsweise 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure und ihre Salze;
- Sulfonsäurederivate des 3-Benzylidencamphers, wie z.B. 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)benzolsulfonsäure und 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden)sulfonsäure und deren Salze.

Als typische UV-A-Filter kommen insbesondere Derivate des Benzoylmethans in Frage, wie beispielsweise 1-(4'-tert.-Butylphenyl)-3-(4'-methoxyphenyl)propan-1,3-dion, 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoyl-methan (Parsol 1789), oder 1-Phenyl-3-(4'-isopropylphenyl)-propan-1,3-dion. Die UV-A und UV-B-Filter können selbstverständlich auch in Mischungen eingesetzt werden. Hierbei zeichnen sich Kombinationen aus Octocrylene bzw. Campherderivaten und Butyl Methoxydibenzoylmethane durch besondere Photostabilität aus. Neben den genannten löslichen Stoffen kommen für diesen Zweck auch unlösliche Lichtschutzpigmente, nämlich feindisperse Metalloxide bzw. Salze in Frage, wie beispielsweise Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Aluminiumoxid, Ceroxid, Zirkoniumoxid, Silicate (Talk), Bariumsulfat und Zinkstearat. Die Partikel sollten dabei einen mittleren Durchmesser von weniger als 100 nm, vorzugsweise zwischen 5 und 50 nm und insbesondere zwischen 15 und 30 nm aufweisen. Sie können eine sphärische Form aufweisen, es können jedoch auch solche Partikel zum Einsatz kommen, die eine ellipsoide oder in sonstiger Weise von der sphärischen Gestalt abweichende Form besitzen. Weitere geeignete UV-Lichtschutzfilter sind der Übersicht von P.Finkel in **SÖFW-Journal 122, 543 (1996)** zu entnehmen.

Neben den beiden vorgenannten Gruppen primärer Lichtschutzstoffe können auch sekundäre Lichtschutzmittel vom Typ der Antioxidantien eingesetzt werden, die die photochemische Reaktionskette unterbrechen, welche ausgelöst wird, wenn UV-Strahlung in die Haut eindringt. Typische Beispiele hierfür sind Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Butioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis μ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. γ -

Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharzes, Rutinsäure und deren Derivate, α -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Hamsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Superoxid-Dismutase, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO₄) Selen und dessen Derivate (z.B. Selen-Methionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Zur Verbesserung des Fließverhaltens können ferner **Hydrotrope**, wie beispielsweise Ethanol, Isopropylalkohol, oder Polyole eingesetzt werden. Polyole, die hier in Betracht kommen, besitzen vorzugsweise 2 bis 15 Kohlenstoffatome und mindestens zwei Hydroxylgruppen. Typische Beispiele sind

- Glycerin;
- Alkylenglycole, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol, Butylenglycol, Hexylenglycol sowie Polyethylenglycole mit einem durchschnittlichen Molekulargewicht von 100 bis 1.000 Dalton;
- technische Oligoglyceringemische mit einem Eigenkondensationsgrad von 1,5 bis 10 wie etwa technische Diglyceringemische mit einem Diglyceringehalt von 40 bis 50 Gew.-%;
- Metholverbindungen, wie insbesondere Trimethylolethan, Trimethylolpropan, Trimethylolbutan, Pentaerythrit und Dipentaerythrit;
- Niedrigalkylglucoside, insbesondere solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffen im Alkylrest, wie beispielsweise Methyl- und Butylglucosid;
- Zuckeralkohole mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Sorbit oder Mannit,
- Zucker mit 5 bis 12 Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise Glucose oder Saccharose;
- Aminozucker, wie beispielsweise Glucamin.

Als **Konservierungsmittel** eignen sich beispielsweise Phenoxyethanol, Formaldehydlösung, Parabene, Pentandiol und/oder Sorbinsäure sowie die in Anlage 6, Teil A und B der Kosmetikverordnung aufgeführten weiteren Stoffklassen. Als **Insekten-Repellentien** kommen N,N-Diethyl-m-touluamid, 1,2-Pentandiol oder Insect repellent 3535 in Frage, als **Selbstbräuner** eignet sich Dihydroxyaceton.

Als **Parfümöle** seien genannt Gemische aus natürlichen und synthetischen Riechstoffen. Natürliche Riechstoffe sind Extrakte von Blüten (Lilie, Lavendel, Rosen, Jasmin, Neroli, Ylang-Ylang), Stengeln und Blättern (Geranium, Patchouli, Petitgrain), Früchten (Anis, Koriander, Kümmel, Wacholder), Fruchtschalen (Bergamotte, Zitrone, Orangen), Wurzeln (Macis, Angelica, Sellerie, Kardamon, Costus, Iris, Calmus), Hölzern (Pinien-, Sandel-, Guajak-, Zedem-, Rosenholz), Kräutern und Gräsern (Estragon, Lemongras, Salbei, Thymian), Nadeln und Zweigen (Fichte, Tanne, Kiefer, Latschen), Harzen und Balsamen (Galbanum, Elemi, Benzoe, Myrrhe, Olibanum, Opoponax). Weiterhin kommen tierische Rohstoffe in Frage, wie beispielsweise Zibet und Castoreum. Typische synthetische Riechstoffverbindungen sind Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrat, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Iso-methylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Isoeugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene und Balsame. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Auch ätherische Öle geringerer Flüchtigkeit, die meist als Aromakomponenten verwendet werden, eignen sich als Parfümöle, z.B. Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzenöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeerenöl, Vetiveröl, Olibanöl, Galbanumöl, Labolanumöl und Lavandinöl. Vorzugsweise werden Bergamotteöl, Dihydromyrcenol, Lilial, Lyril, Citronellol, Phenylethylalkohol, α -Hexylzimtaldehyd, Geraniol, Benzylacetat, Cyclamenaldehyd, Linalool, Boisambrene Forte, Ambroxan, Indol, Hedione, Sandelice, Citronenöl, Mandarinenöl, Orangenöl, Allylarnylglycolat, Cyclovertal, Lavandinöl, Muskateller Salbeiöl, β -Damascone, Geraniumöl Bourbon, Cyclohexylsalicylat, Vertofix Coeur, Iso-E-Super, Fixolide NP, Evernyl, Iraldein gamma, Phenylelessigsäure, Geranylacetat, Benzylacetat, Rosenoxid, Romillat, Irotyl und Floramat allein oder in Mischungen, eingesetzt.

Als **Farbstoffe** können die für kosmetische Zwecke geeigneten und zugelassenen Substanzen verwendet werden, wie sie beispielsweise in der Publikation **"Kosmetische Färbemittel" der Farbstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, S.81-106** zusammengestellt sind. Diese Farbstoffe werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,001 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Mischung, eingesetzt.

Der Gesamtanteil der Hilfs- und Zusatzstoffe kann 1 bis 50, vorzugsweise 5 bis 40 Gew.-% - bezogen auf die Mittel - betragen. Die Herstellung der Mittel kann durch übliche Kalt- oder Heißprozesse erfolgen; vorzugsweise arbeitet man nach der Phaseninversionstemperatur-Methode.

Beispiele

Es wurden verschiedene Emulsionsgrundlagen hergestellt, indem man die Komponenten der Phase 1 bei ca. 120°C solange homogenisierte, bis eine klare Lösung entstand. Anschließend wurden die Bestandteile der Phase 2 sukzessive zugegeben, klar gelöst und die Mischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Viskosität wurde nach der Brookfield-Methode in einem RVF-Viskosimeter (23°C, Spindel 5, 10 UpM bzw. Spindel E, 5 UpM) bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Zubereitungen 1 bis 4 sind dabei erfindungsgemäß, die Rezepturen V1 und V2 dienen zum Vergleich. Tabelle 2 enthält eine Reihe von Formulierungsbeispielen.

Tabelle 1
Emulsionsgrundlagen (Mengenangaben als Gew.-%)

Zusammensetzung	Ph.	1	2	3	4	V1	V2
Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	1	30,0	25,0	50,0	-	-	-
Polyglyceryl-3 Diisostearate	1	-	15,0	-	-	-	-
Sorbitan Sesquioleate	1	3,0	-	-	-	-	-
Sorbitan Stearate	1	-	-	-	5,0	-	-
Dicocoyl Pentaerythrityl Distearyl Citrate	1	5,0	-	-	3,0	-	-
Cetyl Dimethicone Copolyol	1	-	-	-	35,0	-	-
Sorbitan Tristearat (HLB = 2,1)	1	-	-	-	-	38,0	13,0
Sorbitan Trioleate (HLB 1,8)	1	-	-	-	-	-	25,0
Dicaprylyl Ether	1	20,0	-	20,0	-	20,0	2,0
Cetearyl Isononanoate	1	-	55,0	-	-	-	-
Octyl Stearate	1	-	-	-	-	-	-
Cocoglycerides	1	20,0	-	-	20,0	20,0	2,0
Capric Caprylic Triglyceride	1	-	-	20,0	-	-	-
Mineral Oil	1	-	-	-	30,0	-	-
Beeswax	2	3,0	3,0	6,0	-	3,0	3,0
Microcrystalline Wax	2	-	2,0	-	5,0	-	-
Aluminium Stearate	2	4,0	-	3,5	5,0	4,0	4,0
Magnesium Stearate	2	-	-	0,5	-	-	-
Wasser		ad 100					
Zustand (23°)		flüssig	flüssig	flüssig	flüssig	pastös	pastös
Viskosität [Pas]		10	10	10	10	> 250	> 250
Wärmestabilität (4w, 40°C)		stabil	stabil	stabil	stabil	instabil	instabil

Tabelle 2**Formulierungsbeispiele (Mengenangaben als Gew.-%)**

Komponente	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Compound Bsp. 1	12	-	-	-	-	12	-	-	14	-	-	13
Compound Bsp. 2	-	-	11	-	-	-	-	-	-	14	12	-
Compound Bsp. 3	-	10	-	-	13	-	15	-	-	-	-	-
Compound Bsp. 4	-	-	-	10	-	-	-	15	-	-	-	-
Cyclomethicone	-	3	-	-	3	-	3	-	-	-	-	-
Cetyl Dimethicone	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11	-
Dimethicone	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-
Dibutyl Adipate	-	-	6	-	-	-	-	6	-	-	-	-
Coco – Caprylate/Caprate	-	5	-	-	8	-	-	10	-	-	-	-
Hexadecanol (and) Hexyldecyl Laurate	-	-	-	8	-	-	-	-	-	10	-	-
Almond Oil	2	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-
Isopropyl Isostearate	-	-	-	-	-	-	6	-	-	-	-	-
Octyldodecanol	-	-	4	-	-	-	-	-	-	-	3	5
Cocoglycerides	5	-	-	-	5	-	5	-	8	-	12	-
C12/14 Alkyl Benzoate	-	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Vaseline	-	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-	12
Oleyl Erucate	-	-	-	-	1	-	-	2	-	-	-	-
Dicaprylyl Ether	5	-	-	4	3	3	2	-	-	-	-	-
Mineral Oil	-	4	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-
Pigment – Farben	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-
Ethanol	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-
Panthenol	1											
Bisabolol	0,2											
Tocopherol / Tocopheryl Acetate	3											
Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid Sodium Salt	3	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-
Octocrylene	-	4	4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzophenone-3	2	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-
4-Methylbenzylidene Camphor	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Isoamyl p-Methoxycinnamate	5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Octyl Methoxycinnamate	5	-	4	3	-	-	-	-	-	-	2	-
Octyl Triazone	2	3	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-
Butyl Methoxydibenzoylmethane	-	-	2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Zinc Oxide	-	-	6	-	-	-	-	-	8	15	-	-
Titanium Dioxide	-	2	2	-	-	-	-	-	8	-	2	-
Talcum	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5	-	-
PVP / Hexadecene Copolymer	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	1	-
Glycerin	5											
Wasser, Konservierungsmittel	ad 100											

(1,2) Sonnenschutzlotionen; (3,4) Sonnenschutzcremes; (5) After Sun Lotion; (6) Nachtcreme; (7,8) Bodylotionen;
 (9,10) Babyschutzcremes für den Windelbereich; (11) Tönungscreme; (12) Salbengrundlage

Patentansprüche

1. Selbstemulgierende W/O-Emulsionsgrundlagen, enthaltend
 - (a) Emulgatoren mit einem HLB-Wert im Bereich von 2,5 bis 10,
 - (b) Ölkörper mit einer Polarität von kleiner oder gleich 5 Debey und
 - (c) lipophile Wachse.
2. Mittel nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (a) Emulgatoren enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Glycerinmono- und -diestern und Sorbitanmono- und -diestern von gesättigten und ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und deren Ethylenoxidanlagerungsprodukten; Polyolestem; Partiallestern auf Basis linearer, verzweigter, ungesättigter bzw. gesättigter C_{6/22}-Fettsäuren, Ricinolsäure sowie 12-Hydroxystearinsäure und Glycerin, Polyglycerin, Pentaerythrit, Dipentaerythrit, Zuckeralkoholen, Alkylglucosiden sowie Polyglucosiden; Polysiloxan-Polyalkyl-Polyether-Copolymeren; und/oder Mischestern aus Pentaerythrit, Fettsäuren, Citronensäure und Fettalkohol und/oder Mischestern von Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, Methylglucose und Polyolen.
3. Mittel nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie als Komponente (b) Ölkörper enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Guerbetalkoholen auf Basis von Fettalkoholen mit 6 bis 18 Kohlenstoffatomen, Estern von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Estern von verzweigten C₆-C₁₃-Carbonsäuren mit linearen C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Estern von linearen C₆-C₂₂-Fettsäuren mit verzweigten Alkoholen, Estern von Hydroxycarbonsäuren mit linearen oder verzweigten C₆-C₂₂-Fettalkoholen, Estern von linearen und/oder verzweigten Fettsäuren mit mehrwertigen Alkoholen und/oder Guerbetalkoholen, Triglyceriden auf Basis C₆-C₁₀-Fettsäuren, flüssigen Mono-/Di-/Triglyceridmischungen auf Basis von C₆-C₁₈-Fettsäuren, Estern von C₆-C₂₂-Fettalkoholen und/oder Guerbetalkoholen mit aromatischen Carbonsäuren, Estern von C₂-C₁₂-Dicarbonsäuren mit linearen oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Polyolen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen, pflanzlichen Ölen, verzweigten primären Alkoholen, substituierten Cyclohexanen, linearen und verzweigten C₆-C₂₂-Fettalkoholcarbonaten, Guerbetcarbonaten, Estern der Benzoesäure mit linearen und/oder verzweigten C₆-C₂₂-Alkoholen, linearen oder verzweigten, symmetrischen oder unsymmetrischen Dialkylethern mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen pro Alkylgruppe, Ringöffnungsprodukten

von epoxidierten Fettsäureestern mit Polyolen, Siliconölen und/oder aliphatischen bzw. naphthenischen Kohlenwasserstoffen.

4. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (c) lipophile Wachse enthalten, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die gebildet wird von Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, Montanwachs, Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin, Bürzelfett, Ceresin, Ozokerit, Petrolatum, Paraffinwachse, Mikrowachse, Montanesterwachse, Sasolwachse, hydrierte Jojobawachse, Polyalkylenwachse und Polyethylen-glycolwachse.
5. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als weitere Komponente (d) Metallseifen enthalten.
6. Mittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Komponente (d) Metallseifen der Formel (I) enthalten,



(I)

in der R^1CO für einen linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Acylrest mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und X für Lithium, Calcium, Magnesium, Aluminium oder Zink und n für eine Zahl entsprechend der Wertigkeit von X steht.

7. Mittel nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Mittel einsetzt, enthaltend
 - (a) 5 bis 60 Gew.-% Emulgatoren mit einem HLB-Wert im Bereich von 2,5 bis 10,
 - (b) 10 bis 80 Gew.-% Ölkörper mit einer Polarität von kleiner oder gleich 5 Debey,
 - (c) 1 bis 40 Gew.-% lipophile Wachse und
 - (d) 0 bis 20 Gew.-% Metallseifen,

mit der Maßgabe, daß sich die Mengenangaben gegebenenfalls mit Wasser zu 100 Gew.-% ergänzen.

8. Verwendung von Mischungen, enthaltend

- (a) Emulgatoren mit einem HLB-Wert im Bereich von 2,5 bis 10,
- (b) Ölkörper mit einer Polarität von kleiner oder gleich 5 Debye und
- (c) lipophile Wachse

als selbstemulgierende Grundlagen zur Herstellung von W/O-Emulsionen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. tional Application No
PCT/EP 99/06865

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61K7/00 A61K9/107

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 846 546 A (F.LACHAMPT ET AL.) 5 November 1974 (1974-11-05) claims 1-11; example 1	1-8
A	GB 2 002 652 A (L'OREAL) 28 February 1979 (1979-02-28) claims 1-18; example 3	1-8
A	DE 44 11 557 A (HENKEL) 5 October 1995 (1995-10-05) the whole document	1-8
A	EP 0 273 619 A (UNILEVER) 6 July 1988 (1988-07-06) page 2, line 50 -page 3, line 42; claims 1-11; example 1	1-8
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 February 2000

Date of mailing of the international search report

18/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Willekens, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/06865

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DE 43 37 030 A (HENKEL) 4 May 1995 (1995-05-04) page 5, line 33 -page 6, line 4; claims 1-3</p>	1-8

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No

PCT/EP 99/06865

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3846546 A	05-11-1974	LU 52534 A	16-08-1968
		AT 288597 B	15-01-1971
		BE 707486 A	04-06-1968
		CH 497194 A	15-10-1970
		CH 499321 A	30-11-1970
		DE 1719434 A	21-05-1970
		FR 1553145 A	10-01-1969
		GB 1214976 A	09-12-1970
		IT 943034 B	02-04-1973
		NL 6716720 A	10-06-1968
GB 2002652 A	28-02-1979	LU 78001 A	23-05-1979
		BE 869876 A	21-02-1979
		CH 635756 A	29-04-1983
		FR 2400889 A	23-03-1979
		IT 1160605 B	11-03-1987
		JP 1120212 C	28-10-1982
		JP 54045351 A	10-04-1979
		JP 57011567 B	05-03-1982
DE 4411557 A	05-10-1995	WO 9526707 A	12-10-1995
EP 273619 A	06-07-1988	AT 87821 T	15-04-1993
		CA 1295553 A	11-02-1992
		DE 3785323 A	13-05-1993
		JP 63162612 A	06-07-1988
		US 4980084 A	25-12-1990
DE 4337030 A	04-05-1995	WO 9511936 A	04-05-1995
		EP 0725805 A	14-08-1996
		JP 9504315 T	28-04-1997
		US 5723137 A	03-03-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/06865

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61K7/00 A61K9/107

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 846 546 A (F. LACHAMPT ET AL.) 5. November 1974 (1974-11-05) Ansprüche 1-11; Beispiel 1	1-8
A	GB 2 002 652 A (L'OREAL) 28. Februar 1979 (1979-02-28) Ansprüche 1-18; Beispiel 3	1-8
A	DE 44 11 557 A (HENKEL) 5. Oktober 1995 (1995-10-05) das ganze Dokument	1-8
A	EP 0 273 619 A (UNILEVER) 6. Juli 1988 (1988-07-06) Seite 2, Zeile 50 -Seite 3, Zeile 42; Ansprüche 1-11; Beispiel 1	1-8
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "I" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Februar 2000

Abmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

18/02/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 661 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Willekens, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/06865

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DE 43 37 030 A (HENKEL) 4. Mai 1995 (1995-05-04) Seite 5, Zeile 33 -Seite 6, Zeile 4; Ansprüche 1-3</p>	1-8

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/06865

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3846546 A	05-11-1974	LU 52534 A	16-08-1968
		AT 288597 B	15-01-1971
		BE 707486 A	04-06-1968
		CH 497194 A	15-10-1970
		CH 499321 A	30-11-1970
		DE 1719434 A	21-05-1970
		FR 1553145 A	10-01-1969
		GB 1214976 A	09-12-1970
		IT 943034 B	02-04-1973
		NL 6716720 A	10-06-1968
GB 2002652 A	28-02-1979	LU 78001 A	23-05-1979
		BE 869876 A	21-02-1979
		CH 635756 A	29-04-1983
		FR 2400889 A	23-03-1979
		IT 1160605 B	11-03-1987
		JP 1120212 C	28-10-1982
		JP 54045351 A	10-04-1979
		JP 57011567 B	05-03-1982
DE 4411557 A	05-10-1995	WO 9526707 A	12-10-1995
EP 273619 A	06-07-1988	AT 87821 T	15-04-1993
		CA 1295553 A	11-02-1992
		DE 3785323 A	13-05-1993
		JP 63162612 A	06-07-1988
		US 4980084 A	25-12-1990
DE 4337030 A	04-05-1995	WO 9511936 A	04-05-1995
		EP 0725805 A	14-08-1996
		JP 9504315 T	28-04-1997
		US 5723137 A	03-03-1998